

L15 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
 AN 1995-331658 [43] WPINDEX
 DNN N1995-249625 DNC C1995-146766
 TI Coloured steel plate capable of being welded - including chromate film, zinc or zinc plated steel plate and coloured film including e.g. copper phthalocyanine cpd..
 DC A82 E21 M14 P42
 PA (HODO) HODOGAYA CHEM IND CO LTD; (NIKN) NKK CORP
 CYC 1
 — PI JP 07227570 A 19950829 (199543)* 34p B05D007-14 <--
 JP 3229894 B2 20011119 (200176) 35p B05D007-14
 ADT JP 07227570 A JP 1992-28997 19920120; JP 3229894 B2 JP 1992-28997 19920120
 FDT JP 3229894 B2 Previous Publ. JP 07227570
 PRAI JP 1992-28997 19920120
 IC ICM B05D007-14
 ICS B05D003-10; B05D007-24; C23C028-00
 AB JP 07227570 A UPAB: 19951102
 Coloured steel plate capable of being welded has a chromate film, in a coated atm. of 1-200 mg/m² based on Zn metal, which is formed on the surface of Zn or Zn plated steel plate, and a coloured film (excluding black film) with thickness of 0.3-2.0 Nm comprising 100 pts. wt. thermosetting resin as the base resin and 1-100 pts. wt. of at least one complex cpd. selected from a group consisting of formulae (1) and (2).
 A = -O- or -COO-; R₁, R₂ = H, Cl, NO₂, SO₂NH₂ or CH₃; CuPc = residue of copper phthalocyanine; and R₃, R₄ = H, 1-12C alkyl gp. or substd. and alkyl.
 ADVANTAGE - Coloured steel plate has good corrosion resistance, adhesion and workability.
 Dwg. 0/3
 FS CPI GMPI
 FA AB; DCN
 MC CPI: A12-B04; E23-B; M14-C; M14-D03

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-227570

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D	7/14	A		
	3/10	M	7717-4D	
	7/24	3 0 2 Z	7717-4D	
C 2 3 C	28/00	B		

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 34 頁)

(21)出願番号 特願平4-28997

(22)出願日 平成4年(1992)1月20日

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(71)出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72)発明者 吉見 直人

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72)発明者 山下 正明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74)代理人 弁理士 苦米地 正敏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 溶接可能な着色鋼板

(57)【要約】

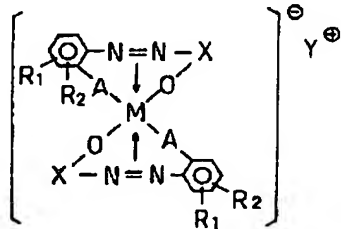
【目的】 溶接可能な膜厚の範囲内で、色調が優れ、しかも高光沢の外観が得られ、また耐食性、密着性、加工性にも優れた着色鋼板を提供することにある。

【構成】 亜鉛または亜鉛系合金めっきの表面に所定のクロム付着量のクロメート皮膜を有し、このクロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂に対して、着色付与剤として特定の錯化合物を特定の配合量で配合し、さらに必要に応じて固形潤滑剤、粒子状防錆顔料を配合した所定の膜厚の着色皮膜（黒色皮膜を除く）を有する溶接可能な着色鋼板である。

【特許請求の範囲】

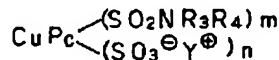
【請求項1】 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量（金属クロム換算）1～200mg/m²のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色付与剤として、下記の一般構造式（1）で表される錯化合物および一般構造式（2）で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1～200重量部配合してなる膜厚0.3～3.0μmの着色皮膜（黒色皮膜を除く）を有する溶接可能な着色鋼板。

【化1】



..... (1)

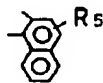
【化2】



..... (2)

【一般構造式（1）中、Aは—O—または—COO—を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

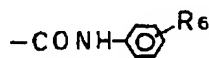
【化3】



..... (3)

{（3）式中R₅はH、

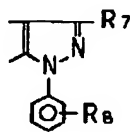
【化4】



（R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。）を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

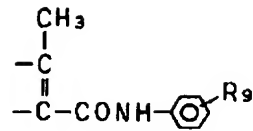
【化5】



..... (4)

（（4）式中R₇はH、CH₃、C₂H₅を表し、R₈はH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。）または、

【化6】



..... (5)

（（5）式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。）を表し、

10 MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化7】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式（2）中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁～C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

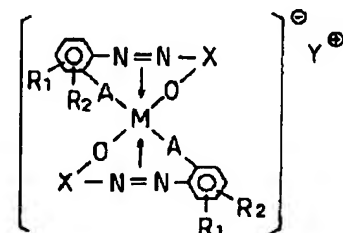
20 【化8】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0～3の整数、nは1～4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

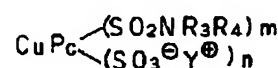
【請求項2】 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量（金属クロム換算）1～200mg/m²のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色付与剤として、下記の一般構造式（1）で表される錯化合物および一般構造式（2）で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1～200重量部、さらに固形潤滑剤を1～100重量部配合してなる膜厚0.3～3.0μmの着色皮膜（黒色皮膜を除く）を有する溶接可能な着色鋼板。

【化9】



..... (1)

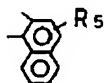
【化10】



..... (2)

[一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立してH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、Xは、

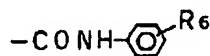
【化11】



..... (3)

{(3)式中 R_5 はH、

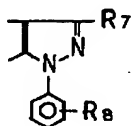
【化12】



(R_6 はH、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

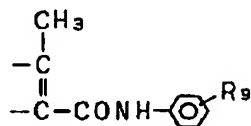
【化13】



..... (4)

((4)式中 R_7 はH、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 はH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化14】



..... (5)

((5)式中 R_9 はH、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、

MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化15】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立してH、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化16】

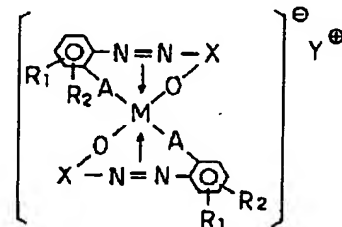


は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン 50

ン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 m は0~3の整数、 n は1~4の整数を表し、 m と n の合計は2、3または4である。]

【請求項3】 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m²のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色付与剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色鋼板。

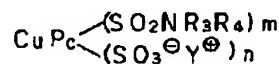
【化17】



20

..... (1)

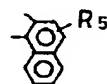
【化18】



..... (2)

[一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立してH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、Xは、

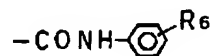
【化19】



..... (3)

{(3)式中 R_5 はH、

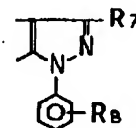
【化20】



(R_6 はH、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

【化21】

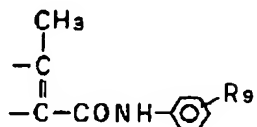


40

..... (4)

((4) 式中 R_7 はH、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 はH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化22】



..... (5)

((5) 式中 R_9 はH、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を

表し、
MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化23】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立してH、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

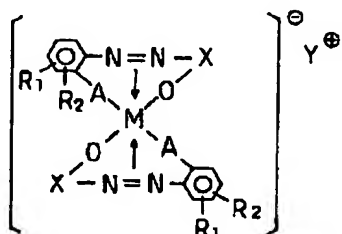
【化24】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 m は0~3の整数、 n は1~4の整数を表し、 m と n の合計は2、3または4である。]

【請求項4】 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m²のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色付与剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部、粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色鋼板。

【化25】



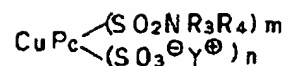
(4)

特開平7-227570

6

..... (1)

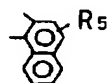
【化26】



..... (2)

[一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立してH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、
Xは、

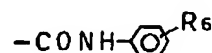
10 【化27】



..... (3)

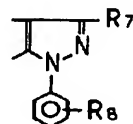
{(3) 式中 R_5 はH、

【化28】



(R_6 はH、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Clを表す。) を
20 表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}
または、

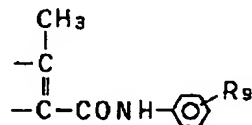
【化29】



..... (4)

((4) 式中 R_7 はH、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 はH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基は
30 ピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化30】



..... (5)

((5) 式中 R_9 はH、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を
40 表し、

MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化31】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立してH、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

50 表し、

【化 3 2】

Y[⊕]

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0～3の整数、nは1～4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【請求項 5】 固形潤滑剤として、ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、金属石けん類、二硫化モリブデン等の金属硫化物、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコールからなる群の中から選ばれる1種または2種以上を含む請求項 2 または 4 に記載の溶接可能な着色鋼板。

【請求項 6】 粒子状防錆顔料として、難溶性クロム化合物、シリカからなる群の中から選ばれる1種または2種以上を含む請求項 3、4 または 5 に記載の溶接可能な着色鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、家電製品、事務機器、複写機等に好適な溶接可能で且つ外観の優れた着色鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、家電製品や事務機器等の分野での多様化、高級化に伴い、亜鉛または亜鉛合金めっき等の鋼板に連続的且つ短時間の処理を施すことにより得られる、溶接可能で且つ外観の優れた着色鋼板のニーズが増加しており、要求される色彩も多岐にわたっている。これらの分野では、黒色についてはストリップによる連続生産が可能で且つ溶接可能な黒色鋼板がいくつか提案されている。しかしながら、黒色以外の有彩色を主体とした外観を有する溶接可能な着色鋼板については、同一色を広い面積で安定して出すことが難しく、この点が技術的に大きな課題となっていた。

【0003】従来、鋼板または亜鉛めっき鋼板上に着色皮膜を形成するための方法としては、次のようなものがある。

(a) 有機顔料または無機顔料を含む樹脂皮膜をスプレーまたはロールコーターなどによって数十μmの膜厚に塗装する方法。

(b) 皮膜としてあらかじめ形成されているめっき層自体を反応または電解させることによって着色皮膜を形成する方法。

(b-1) クロム酸と酸を含むクロメート処理液に浸漬させ、浴組成や反応温度を変えることによって、純亜鉛めっきの表面に光沢のある虹色や無光沢の草緑色等の様々な色のクロメート皮膜を形成させる方法。

(b-2) Agイオンを含むクロメート処理浴によつ

て、純亜鉛めっきの表面に黒色クロメート皮膜を形成させる方法(特開昭58-193376号)。

(b-3) 純亜鉛めっきの表面にクロメート皮膜を形成させ、さらに染料溶液中に浸漬して染色する方法。

(b-4) NiイオンやCuイオンを含む溶液中で浸漬処理して、これらの金属を純亜鉛めっきの表面に置換析出することにより、着色皮膜を形成させる方法。

(b-5) 純亜鉛めっきをアルカリ浴中で陽極酸化処理して黒色皮膜を形成させる方法。

10 (b-6) Zn-Co、NiまたはMo系合金電気めっきを行った後、陽極処理して黒色皮膜を形成させる方法(特公昭61-38276号)。

(b-7) Zn-Ni 合金めっき鋼板に硝酸または硝酸根を含む浴による浸漬処理、スプレー処理、陽極処理を施して、黒色外観を得る方法(特公昭62-30262号)。

(c) 鋼板または亜鉛めっき鋼板の表面に、陰極電解処理を行ない、着色皮膜を形成させる方法(例えば、特開昭62-10292号)。

20 (d) 耐食性および密着性を目的として、カリ水ガラス水溶液中に有機染料を加えた処理液を亜鉛または亜鉛めっき表面に塗布する方法(特公昭55-30593号)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来技術には以下のような問題点がある。まず、

(a)の方法は一般的な塗装方法であり、この方法では着色剤として有機顔料または無機顔料(以下、これらを総称して着色顔料という)が用いられる。しかし、この種の鋼板では、安定したムラのない色調を得るために着色顔料を塗膜中に均一に分散させる必要があるため、一般に、10μm程度の膜厚が必要であり、このためスポット溶接は不可能である。すなわち、従来の着色顔料では溶接可能な範囲内の膜厚(3μm以下)で安定した色調を確保することは不可能であった。

【0005】また、(b)の方法のうち(b-2)、

(b-5)、(b-6)および(b-7)は黒色に限定される技術であり、さらに、(b)の各種方法にはそれぞれ次のような問題がある。まず、(b-1)の方法では、色彩がクロメート皮膜の僅かな膜厚の違いによって異なるため、外観にムラが生じ易いという問題がある。また、得られる色彩も反応型クロメート特有の黄色～緑色系統の色に限定され、任意の色調を得ることは不可能である。(b-2)の方法は、上述したように色彩が黒色に限定され、しかも、処理液にAgイオンを含有するため、コストが極めて高いという問題がある。(b-3)の方法は、クロメート皮膜を染色するための処理時間が数分以上と長いために、ストリップによる連続生産を前提とする短時間処理(5秒以内)には適用できないという問題がある。(b-4)の方法は、処理時間が数

分以上と長い上に、得られる皮膜も密着性が悪く、また、Cuイオンによる置換析出の皮膜は時間が経つにつれ酸化して変色するという問題もある。(b-5)の方法も、処理時間が5~20分と長いためにストリップによる連続処理に適さない。

【0006】(b-6)および(b-7)の方法は、短時間処理は可能であるが、上述したように色が黒色に限定される。しかも、いずれもあらかじめ形成させためっきの一部を黒色化処理の際に溶出させる方法であるために、非経済的であるばかりでなく、めっきから溶出した金属イオンが黒色化処理を劣化させ、連続操作において大きな問題となる。また、(b-6)の方法はZn-Co, Ni, Mo系合金めっきに限られ、(b-7)の方法はZn-Ni合金めっきに限られるなど、下地金属の種類が限定されてしまうという問題点もある。また、

(c)の方法は、主として黒色皮膜のものが多く、また、皮膜の密着性が劣るという問題がある。

【0007】次に(d)の方法は、優れた外観を有する皮膜を目的としたものではなく、また、皮膜の厚さなども特定されていないことから、溶接性付与を目的としたものでもない。さらに、皮膜の基本物質としてカリ水ガラスを用いているため、硬化後の皮膜はプレス加工時における潤滑性が十分でなく、家電用、事務機器等を目的とする鋼板用としては不向きである。

【0008】本発明は、上記のような問題点を解決するためになされたもので、着色顔料を用いた従来の塗装

(上記(a)の方法)では不可能であったスポット溶接性を付与するために、溶接可能な膜厚の範囲内で、色調が優れ、しかも高光沢の外観が得られる着色鋼板の提供をその第一の目的とする。このような上記(a)の方法の問題点を解決することによって、従来の反応または電解による方法(上記(b)の方法)のような問題は全く生じない。すなわち、様々な色彩を自由に選択でき、均一な色調が得られるものである。また、本発明の他の目的は、溶接可能で且つ外観に優れるだけでなく、耐食性、密着性、加工性にも優れた着色鋼板を提供することにある。

【0009】

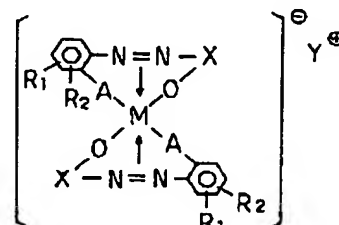
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述した目的、特に溶接可能な膜厚の範囲内で、色調が均一且つ美しい着色皮膜(黒色以外の色の着色皮膜)を得ることを目的として、鋭意検討を行った。その結果、基体樹脂と特定の錯化合物とを所定の配合比で配合した組成物からなる着色皮膜を、特定の範囲内の膜厚で形成させることにより、上記目的を達成し得ること、さらに、鋼板上の皮膜を上記着色皮膜を含めた特定の複層構造とし、また着色皮膜組成物に必要な応じて特定の成分を加えることにより、耐食性、密着性および加工性に一層優れた着色鋼板が得られることを見出し、本発明を完成させたものである。

【0010】このような本発明は、鋼板の亜鉛めっきまたは亜鉛系合金めっき面上にクロメート皮膜を形成させ、このクロメート皮膜の上に、熱硬化性樹脂と特定の錯化合物とを特定の範囲の配合比で配合し、さらに必要に応じて特定の添加成分を配合した着色皮膜組成物からなる着色皮膜を特定の範囲の膜厚で形成させることを骨子とするものである。すなわち、本発明は以下のような構成を有する。

【0011】(1) 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m²のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色付与剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色鋼板。

【化33】

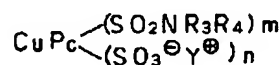
20



..... (1)

【化34】

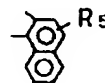
30



..... (2)

【一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

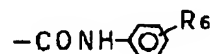
【化35】



..... (3)

{(3)式中R₅はH、

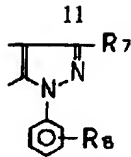
【化36】



(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

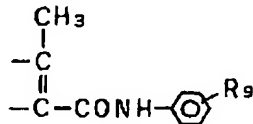
【化37】



..... (4)

((4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 38】



..... (5)

((5) 式中 R_9 は H、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化 39】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式 (2) 中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して H、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

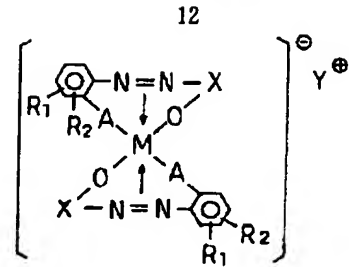
【化 40】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。m は 0 ~ 3 の整数、n は 1 ~ 4 の整数を表し、m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

【0012】〔2〕亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量 (金属クロム換算) 1 ~ 200 mg/m² のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、着色付与剤として、下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物および一般構造式 (2) で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる 1 種以上の錯化合物を合計量で 1 ~ 200 重量部、さらに固形潤滑剤を 1 ~ 100 重量部配合してなる膜厚 0.3 ~ 3.0 μm の着色皮膜 (黒色皮膜を除く) を有する溶接可能な着色鋼板。

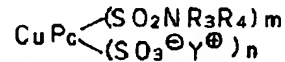
【化 41】



..... (1)

【化 42】

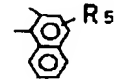
10



..... (2)

[一般構造式 (1) 中、A は -O- または -COO- を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、X は、

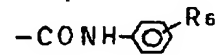
【化 43】



20 (3)

{ (3) 式中 R_5 は H、

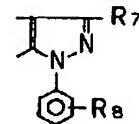
【化 44】



(R_6 は H、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

【化 45】

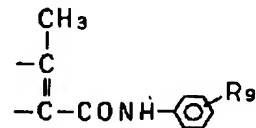


30

..... (4)

((4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 46】



40

..... (5)

((5) 式中 R_9 は H、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化 47】



13

ン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

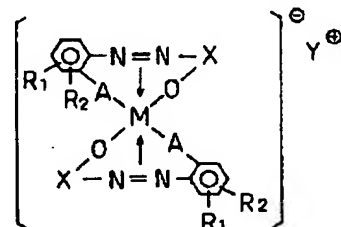
【化48】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

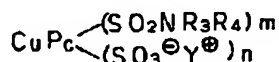
【0013】〔3〕 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m²のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色付与剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色鋼板。

【化49】



..... (1)

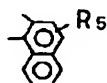
【化50】



..... (2)

[一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

【化51】

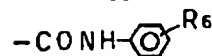


..... (3)

{(3)式中R₅はH、

【化52】

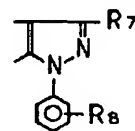
14



(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

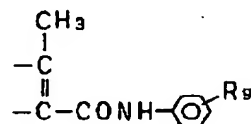
【化53】



..... (4)

((4)式中R₇はH、CH₃、C₂H₅を表し、R₈はH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化54】



..... (5)

((5)式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化55】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化56】



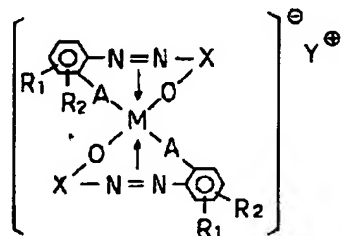
は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【0014】〔4〕 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m²のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色付与剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部、粒子状防錆顔料を1~100

15

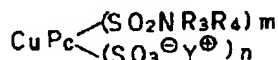
重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜
(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色鋼板。

【化57】



..... (1)

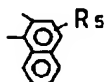
【化58】



..... (2)

〔一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

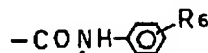
【化59】



..... (3)

{(3)式中R₅はH、

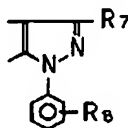
【化60】



(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

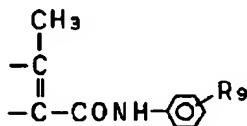
【化61】



..... (4)

((4)式中R₇はH、CH₃、C₂H₅を表し、R₈はH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化62】



..... (5)

((5)式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化63】

16
Y[⊕]

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化64】

10

Y[⊕]

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【0015】〔5〕 上記〔2〕または〔4〕に記載の着色鋼板において、固形潤滑剤として、ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、金属石けん類、二硫化モリブデン等の金属硫化物、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコールの群の中から選ばれる1種または2種以上を含む溶接可能な着色鋼板。

【0016】〔6〕 上記〔3〕、〔4〕または〔5〕に記載の着色鋼板において、粒子状防錆顔料として、難溶性クロム化合物、シリカからなる群の中から選ばれる1種または2種以上を含む溶接可能な着色鋼板。

【0017】

【作用】以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。本発明は黒色皮膜(着色剤として実質的に黒色の化合物、黒色顔料等の黒色付与剤のみを含む黒色皮膜)を有する所謂黒色鋼板以外の着色鋼板をその対象としており、したがって、以下に記述する着色鋼板、着色皮膜には、黒色鋼板、黒色皮膜は含まれない。ここで、本発明では黒色鋼板と区別するため、着色鋼板を明度L値:25超の有彩色、無彩色の着色皮膜を有するものと定義する。但し、後述するように皮膜中に他の色彩の着色付与剤と混合して黒色付与剤を添加することを妨げるものではない。また、一般に着色鋼板は有彩色のものが殆どであるが、上述したように本発明は黒色以外の無彩色系の着色鋼板をその対象から除外するものではない。

【0018】本発明の着色鋼板は、亜鉛めっきまたは亜鉛合金めっき鋼板を出発素材とし、その表面にクロメート皮膜、さらにその上部に、熱硬化性樹脂をベースとし、これに特定の錯化合物を配合した組成物からなる着色皮膜を有するものである。図1はこのような本発明の着色鋼板の断面構造を模式的に示したものである。

【0019】出発素材たる亜鉛めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、亜鉛-鉄合金めっき鋼板、亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板、亜鉛-マンガン合金めっき鋼板、

50

亜鉛-アルミ合金めっき鋼板、亜鉛-コバルト-クロム合金めっき鋼板、さらにはこれら任意の鋼板のめっき成分に、Ni, Fe, Mn, Mo, Co, Al, Cr等の元素を1種または2種以上添加したものをを用いることができる。また、上記の任意のめっき中に粒子状樹脂、シリカ、クロム化合物等を共析させた分散めっきを有する鋼板を用いることができる。さらに上記したようなめっきのうち同種または異種のもを2層以上施した複合めっき鋼板であってもよい。例えばFe含有量の異なるFe-Zn合金めっきを2層以上施したようなめっき皮膜を下地とすることができる。

【0020】なお、単に外観性だけを求めるならば、めっき皮膜を有しない熱延鋼板または冷延鋼板を出発素材とすることも可能であり、また、同様の理由でステンレス鋼板、アルミ合金板、チタン合金板等を素材とすることもできる。しかし、家電用着色鋼板として成形加工して未塗装使用するという用途を考慮すると、コストや耐食性等の性能の面から出発素材は上記亜鉛めっき鋼板とすることが望ましく、このため本発明では亜鉛めっき鋼板を出発素材として規定した。これらの亜鉛めっき鋼板のめっき方法は、電解法、溶融法、気相法等のうち実施可能ないずれの方法を採用することもできる。

【0021】以上の素材めっき鋼板の表面にはクロム酸処理によるクロメート皮膜が形成される。本発明の着色鋼板では、このクロメート皮膜と後述するような特定の着色付与剤（錯化合物）を含む着色皮膜との組み合わせにより、極めて優れた耐食性が得られる。

【0022】このクロメート皮膜は、クロム付着量（dry）として1~200mg/m²、好ましくは10~80mg/m²（以上、金属クロム換算）とする。クロム付着量が200mg/m²を超えると加工性、溶接性が劣化する傾向がある。また、クロム付着量が1mg/m²未満では皮膜が不均一となって耐食性が劣化する可能性がある。また、クロメート皮膜には6価のCrが存在したほうが好ましい。6価Crイオンは補修作用があり、鋼板に傷がついた場合そこからの腐食を抑制する作用をする。

【0023】このような下地皮膜のためのクロメート処理は、反応型、塗布型、電解型等の公知のいずれの方法によってもよい。但し、上層の着色皮膜の色彩が明度の高い黄色、赤色、青色などの場合には、着色皮膜の色調がその下層のクロメート皮膜の色の影響を受けて、くすんだ色となるのを避けるため、クロメート皮膜の色は白色に近い方が好ましい。

【0024】塗布型クロメート処理液は、部分的に還元されたクロム酸溶液を主成分とし、必要に応じこれに水分散性または水溶性のアクリル樹脂等の有機樹脂及び/又は粒径数μm~数百μmのシリカ（コロイダルシリカ、フュームドシリカ）を含有せしめたものである。この場合3価Crイオン/6価Crイオンの割合は1/1

~1/3、pHは1.5~4.0（より好ましくは2~3）が好ましい。3価Crイオン/6価Crイオンの割合は一般の有機還元剤（例えば糖類、アルコール類等）や無機還元剤を使用して所定の割合に調節する。また塗布型クロメート処理としては、ロールコーター法、浸漬法、スプレー法等、いずれの方法を使用してもよい。塗布型クロメート処理では、クロメート処理後水洗することなく乾燥して皮膜を得る。このように水洗することなく乾燥するのは、通常行われる水洗では6価Crイオンが除去されるためであり、3価Crイオン/6価Crイオンの割合をそのまま安定して維持させ、上部に形成される樹脂皮膜により腐食環境下での6価Crイオンの過剰流出を抑制し、長期間に亘って効果的に不動態化作用を維持させ高耐食性能を得ることができる。

【0025】一方、電解型クロメート処理では、無水クロム酸と、硫酸、リン酸フッ化物またはハロゲン酸素酸等のアニオンの1種または2種以上を含有する浴で陰極電解処理を施し、水洗・乾燥して皮膜を形成せしめる。

【0026】以上の2つの処理方式によるクロメート皮膜を比較すると、塗布型クロメートは電解型クロメートと比較して皮膜中に6価クロムを多く含有しているため耐食性が優れており、その上、後述するように加熱処理した場合、皮膜が緻密で且つ強固になるため、電解型クロメートに較べより耐食性が良好になる。一方、電解型クロメートは加熱処理の有無に拘らず皮膜の完成度が高いという長所があり、また、皮膜付着量コントロールが容易であるという利点がある。

【0027】次に着色皮膜の成分について説明する。本発明における着色皮膜は、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、これに着色付与剤として特定の錯化合物を含むことをその最大の特徴としている。さらに、本発明では上記成分に加え、着色皮膜の加工性向上を目的として固形潤滑剤を、また耐食性向上を目的として防錆顔料をそれぞれ含有させることができる。

【0028】着色付与剤として必要とされる機能は、溶接可能な厚さ（3μm以下）の皮膜において、均一で美しい色彩を示すことができるという点にある。しかも、その着色付与剤を十分な外観が得られる混合比で基体樹脂に混合した場合に、着色皮膜に必要とされる他の性能、例えば加工性、耐食性などに悪影響を及ぼすようなものがあってはならない。

【0029】着色剤としては、一般に顔料（無機顔料、有機顔料）が用いられている。顔料は粒子状であり、これを塗料等に分散させて使用される。これは自動車や家電製品の塗装に広く使用されており、例えば、紺青、黄鉛等の無機顔料、キサクリドン顔料、フタロシアニン顔料等の有機顔料がある。これら通常の塗装は、一般に膜厚が10μm以上と厚いため溶接ができない。

【0030】本発明が目的とする溶接可能な薄い皮膜（3μm以下）においてこのような顔料を用いると、薄い

皮膜中で顔料が接触、凝集するため、十分な隠蔽力が得られず、また、皮膜に光沢がないという問題点がある。また、特に樹脂皮膜の中に顔料を多量に添加すると、皮膜の加工性、密着性が低下し、さらに、顔料粒子の隙間を通して、下地に水が侵入し易いために耐食性が低下するという問題点もある。このように薄い皮膜において着色剤として顔料を用いた場合、良好な外観が得られず、また、特に多量に添加すると皮膜に性能を損なうという問題点がある。したがって、従来では溶接可能な薄い皮膜で良好な外観をもつ着色皮膜を得ることは不可能であった。また、上述のような無機顔料および有機顔料を2種類以上組み合わせた場合においても、やはり十分な性能は得られない。

【0031】そこで、本発明者らは、以下の機能を有する着色剤を見い出すべく検討を行った。

(1) 基体樹脂(熱硬化性樹脂)および溶媒(水系、有機溶剤系を問わず)への溶解または分散が可能であること。

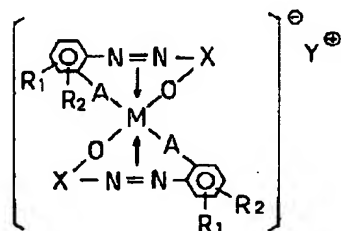
(2) 形成された着色皮膜が、溶接可能な薄い厚さ(〜3 μm)においてもムラがなく均一でしかも鮮明な色を有すること。

(3) 様々な光源に照らされる家電、事務機器等の鋼板に使用する場合でも、色が劣化しないこと。すなわち、良好な耐光堅牢性を有すること。

【0032】検討の結果、特定の錯化合物すなわち、下記一般構造式(1)で表される錯化合物と一般構造式

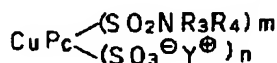
(2)で表される錯化合物が上記機能を満足するものであることを見出した。

【化65】



..... (1)

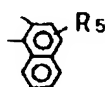
【化66】



..... (2)

【一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

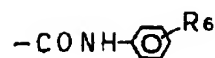
【化67】



..... (3)

{ (3) 式中R₅はH、

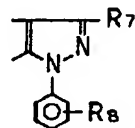
【化68】



(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

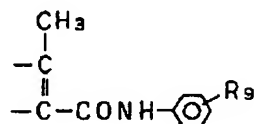
【化69】



..... (4)

((4) 式中R₇はH、CH₃、C₂H₅を表し、R₈はH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化70】



..... (5)

((5) 式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化71】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁〜C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化72】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0〜3の整数、nは1〜4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【0033】一般構造式(1)に用いられるジアゾ成分としては、例えば、3-クロロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-2-アミノフェノール、3,5-ジクロロ-2-アミノフェノール、4,6-ジクロロ-2-アミノフェノール、3,4,6-トリクロロ-2-アミノフェノール、4-ニトロ-2-アミノフェノール、5-ニトロ-2-アミノフェノール、6-クロロ-4-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-5-ニトロ

21

-2-アミノフェノール、4-クロロ-6-ニトロ-2-アミノフェノール、4-メチル-2-アミノフェノール、4,5-ジメチル-2-アミノフェノール、4-メチル-5-ニトロ-2-アミノフェノール、4,6-ジニトロ-2-アミノフェノール、4-アミノスルホニル-2-アミノフェノール、2-アミノ安息香酸、3-クロロ-2-アミノ安息香酸、4-クロロ-2-アミノ安息香酸、5-クロロ-2-アミノ安息香酸、4-ニトロ-2-アミノ安息香酸、4-クロロ-5-ニトロ-2-アミノ安息香酸等があげられる。

【0034】また、一般構造式(1)に用いられるカップリング成分としては、例えば、2-ヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-フェニルカルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(2-メチルフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(4-クロロフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(4-メトキシフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(3-ニトロフェニル)カルバモイルナフタレン、或いは、1-フェニル-3-メチルピラゾロン、1-フェニル-3-エチルピラゾロン、1-(4-クロロフェニル)-3-メチルピラゾロン、1-(4-メチルフェニル)-3-メチルピラゾロン、1-(4-ニトロフェニル)-3-メチルピラゾロン、1-(4-アミノスルホニルフェニル)-3-メチルピラゾロン、或いは、アセト酢酸アニリド、アセト酢酸-4-クロロアニリド、アセト酢酸-4-メチルアニリド、アセト酢酸-2-ニトロアニリド、アセト酢酸-4-エチルアニリド等が挙げられる。

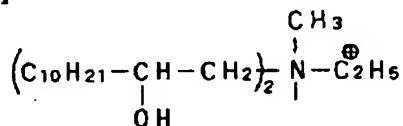
【0035】一般構造式(1)、(2)中の
【化73】



で表される脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムの例としては、例えば、次のようなものを挙げることができる。

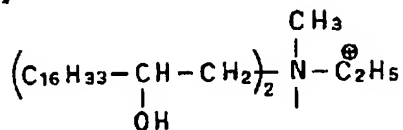
【0036】

【化74】



【0037】

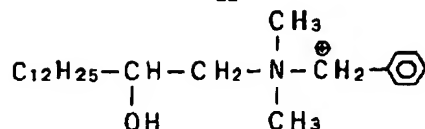
【化75】



【0038】

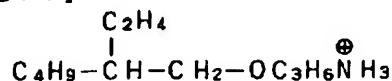
【化76】

22



【0039】

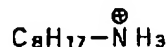
【化77】



10

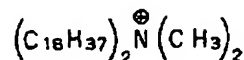
【0040】

【化78】



【0041】

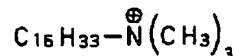
【化79】



【0042】

20

【化80】



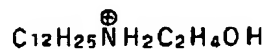
【0043】

【化81】



【0044】

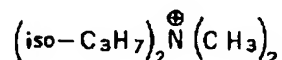
【化82】



30

【0045】

【化83】



【0046】このような特定の錯化合物を着色付与剤として配合した場合の特徴を以下に述べる。まず、上記錯化合物は厚さが3μm以下の薄い皮膜でも、ムラがなく均一で、しかも鮮明で光沢のある外観を付与することが可能となる。これは、着色顔料の場合、薄い皮膜中では顔料どうしの接触・凝集によって十分な隠蔽性が得られず、ムラになったり、光沢のない外観性の悪い皮膜となるのに対し、この錯化合物の場合には、その化学構造特有の性質から、400nm~700nmの可視光領域の電磁波に対して様々の優れた吸収特性を持つために鮮明な色彩を有し、さらに、薄い樹脂皮膜中において分子レベルの非常に細かい状態で均一に溶解(または分散)できるため、ムラのない均一で光沢のある皮膜が形成されるという、この錯化合物特有の性質によるものである。

【0047】また、形成された着色皮膜は、家電用事務機器、OA機器等の銅板として室内照明などの様々な光

50

源に照らされた場合にも、色が劣化することがない。これは、この特定の錯化合物が、光源から受ける光のエネルギーによって励起されても、何ら変化することがないという極めて安定な化学構造によるものである。また、従来の反応による着色化技術では、例えばクロメート皮膜のCr化合物特有の色彩しか得られなかったのに対し、本発明では、一般構造式(1)、(2)に示される任意の色彩の錯化合物を選択し、また、これらを2種以上任意の比率でブレンドすることにより、任意の色調の着色皮膜を形成することができる。

【0048】さらに、形成された着色皮膜は、先に述べた着色顔料を着色付与剤として配合するよりも、さらには、無添加のクリアー皮膜よりも良好な耐食性を有する。これは、着色顔料の場合には薄い皮膜中にある濃度以上添加すると、顔料粒子が接触して凝集するためにその隙間から水やイオンの透過が促進される等の理由から、耐食性が低下してしまうのに対し、この非導電性の特定の錯化合物は、分子レベルの非常に細かい状態で皮膜中に均一に分散(溶解)し、水やイオンの透過を促進することがなく、むしろ防食効果(絶縁効果)を向上する機能を有するためであると推定される。そして、このような着色皮膜を先に述べたクロメート皮膜の表面に形成することにより、クロメート皮膜と着色皮膜の双方の防食作用の相乗効果により優れた耐食性が得られる。

【0049】また、本発明の着色皮膜はロールコーター等の塗布処理によって形成させることができるため、従来の着色クロメート処理や陽極処理等の処理液との反応による着色化とは異なり、めっき等の金属の溶解が生じないことから、処理液の劣化という従来技術の欠点を克服することが可能となる。このように、着色付与剤として上述したような特定の錯化合物を用いることにより、優れた機能を持つ従来にない着色皮膜を形成することが可能となる。

【0050】次に、本発明鋼板の着色皮膜において、熱硬化性樹脂に対する、特定の錯化合物の配合比および膜厚の範囲とその限定理由について説明する。特定の錯化合物は熱硬化性樹脂100重量部に対して1~200重量部、好ましくは5~120重量部添加する。また、着色皮膜の膜厚は0.3~3.0 μm 、好ましくは0.7~2.5 μm とする。

【0051】まず、特定の錯化合物の配合量の上限を熱硬化性樹脂100重量部に対して200重量部、好ましくは120重量部としたのは、配合量がこの上限、特に200重量部を超えると非経済的であるばかりでなく、未溶解の錯化合物が残存するので好ましくないからである。また、配合量の下限を熱硬化性樹脂100重量部に対して1重量部、好ましくは5重量部としたのは、この下限、特に1重量部を下回る配合量では着色の効果が少ないためである。

【0052】次に、膜厚の上限を3.0 μm 、好ましく

は2.5 μm とした理由は、膜厚がこの上限、特に3.0 μm を超えるとスポット溶接性が著しく低下するためである。また、膜厚の下限を0.3 μm 、好ましくは0.5 μm とした理由は、膜厚がこの下限、特に0.3 μm を下回ると隠蔽力が不十分となるため、下地が透けてみえたり、色調にムラが生じてしまうからである。図2は、以上のような本発明の規定範囲をまとめたものである。

【0053】本発明鋼板の着色皮膜の基体樹脂は熱硬化性樹脂である。基体樹脂をこのような樹脂に規定したのは、熱可塑性樹脂を使用した場合、形成された着色皮膜の耐傷付性に問題が生じるからである。

【0054】熱硬化性樹脂としては、例えば、アクリル系共重合体樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、およびこれら樹脂の2種以上の混合物、他のモノマーとの付加縮合物若しくは他の樹脂による変性誘導体などが挙げられる。これらのうち、アクリル系共重合体樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂などが好適である。

【0055】上記アクリル系共重合体は、通常の不飽和エチレン性単量体を用い、溶液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法等によって合成される樹脂類であって、メタクリレート系、アクリルニトリル、スチレン、アクリル酸、アクリルアミド、ビニルトルエン等の硬質の単量体を必須成分とし、これに樹脂の硬さ、柔軟性、架橋性を付与する目的で不飽和ビニル単量体を適宜配合することによって得られる。また、この樹脂を他のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂とすることもできる。

【0056】また、アルキド樹脂は、通常の合成方法によって得られる公知のものを使用することができ、例えば、油変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、シリコン変性アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂(ポリエステル樹脂)などを挙げるができる。

【0057】エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリン型、グリシジルエーテル型等のストレートエポキシ樹脂、脂肪酸変性エポキシ樹脂(エポキシエステル樹脂)、多塩基性酸変性エポキシ樹脂、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂、アルキド(またはポリエステル)変性エポキシ樹脂、ポリブタジエン変性エポキシ樹脂、フェノール変性エポキシ樹脂、アミンもしくはポリアミン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂などが用いられる。

【0058】フッ素樹脂としては、フルオロオレフィン系共重合体のものがあり、これには例えば、モノマーとしてアルキルビニルエーテル、シンクロアルキルビニルエーテル、カルボン酸変性ビニルエステル、ヒドロキシ

アルキルアリルエーテル、テトラフルオロプロピルビニルエーテル等と、フッ素モノマー（フルオロオレフィン）との共重合体がある。これらフッ素樹脂を用いた場合、優れた耐候性を期待できる。

【0059】アクリルシリコン樹脂としては、主剤としてアクリル系共重合体の側鎖又は末端に加水分解性アルコキシシリル基を含み、これに硬化剤を配合したものである。これらアクリルシリコン樹脂を用いた場合、優れた耐候性を期待できる。これらの樹脂に対して、公知の所定の硬化剤が用いられる。この硬化剤としては、例えば、メラミン、ブロックイソシアネート、尿素樹脂などがある。

【0060】以上述べた本発明鋼板の着色皮膜は、そのままでも必要な特性を十分備えたものであるが、以下に述べる添加剤を添加することにより、より優れた特性が得られる。

【0061】まず、着色皮膜に良好な自己潤滑性を付与するために、皮膜組成物に固形潤滑剤を加えることが望ましい。本発明に適用できる固形潤滑剤としては、以下のようなものがあげられる。

・炭化水素系滑剤類；例えば天然のパラフィン、合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化炭化水素等

・フッ素樹脂；例えば、ポリフルオロエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリ4フッ化エチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂等

・脂肪酸アミド系滑剤；例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等

・金属石けん類；例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム等

・金属硫化物類；二硫化モリブデン、二硫化タングステン

・その他；グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、グリース、アルカリ金属硫酸塩等

【0062】但し、固形潤滑剤は、その添加によって着色皮膜の色彩に影響を及ぼさないものが好ましい。例えば、無彩色の炭化水素系滑剤類、フッ素樹脂等はいずれの色彩の着色皮膜にも適用することができるが、黒色系の二硫化モリブデンは暗色系の着色皮膜にのみ適用するといった配慮が必要である。

【0063】上記固形潤滑剤は、熱硫化性樹脂100重量部に対して1~100重量部、好ましくは3~60重量部の範囲で配合する。配合量が3重量部未満、特に1重量部未満であると、固形潤滑剤添加による着色皮膜の潤滑向上効果が乏しく、一方、60重量部超、特に100重量部超であると、硬化後の着色皮膜の強度が低下し、皮膜の一部がプレス加工の型に付着するため適当で

ない。

【0064】基体樹脂と特定の錯化合物からなる着色皮膜組成物を塗布して得られた着色皮膜は、下地めっきとクロメート皮膜との相乗効果により十分な耐食性を有しているが、加工部における耐食性を一層向上させるために、着色皮膜組成物中に粒子状防錆顔料を添加することができ、これによってより一層優れた耐食性が得られ、且つ着色鋼板の用途も広がるので好ましい。粒子状防錆顔料としては、難溶性クロム酸塩、シリカの中から選ばれる1種または2種以上が用いられる。

【0065】難溶性クロム酸塩としては、クロム酸バリウム (BaCrO_4)、クロム酸ストロンチウム (SrCrO_4)、クロム酸鉛 (PbCrO_4)、クロム酸亜鉛 ($\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$)、クロム酸カルシウム (CaCrO_4)、クロム酸亜鉛カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、クロム酸銀 (AgCrO_4) がある。

【0066】本発明で使用するシリカとしては、乾式シリカ（例えば、日本アエロジル（株）製のAEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 380、AEROSIL R972、AEROSIL R811、AEROSIL R805、AEROSIL R974等）、コロイダルシリカ（例えば日産化学工業（株）製のMA-ST、IPA-ST、NBA-ST、IBA-ST、EG-ST、XBA-ST、ETC-ST、DMAC-ST等）、湿式シリカ・沈降法（例えば、徳山曹達（株）製T-32（S）、K-41、F-80）、湿式シリカ・ゲル法（例えば、富士デヴィソン化学（株）製サイロイド244、サイロイド150、サイロイド72、サイロイド65、SHIELDDEX等）などを使用することができる。また、上記のシリカを2種以上混合して使用することも可能である。

【0067】但し、防錆顔料は、その添加によって着色皮膜の色彩に及ぼす影響が小さい方が好ましい。

【0068】以上の防錆顔料を1種または2種以上、上記着色皮膜組成物にその構成成分として配合する。防錆顔料の配合量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して1~100重量部、好ましくは3~60重量部の範囲とする。防錆顔料の配分量が前記下限、特に1重量部を下回ると、防錆顔料を配合したことによる防錆効果が現れず、一方、配合量が前記上限、特に100重量部を超えると、防錆顔料が過剰となるため、着色皮膜の潤滑性が低下するのみならず、表面の光沢が低下したり、色彩が著しく変化するという問題を生じる。

【0069】また、上記固形潤滑剤と粒子状防錆顔料とを複合添加すれば、加工性、加工部の耐食性ともに優れた着色皮膜を形成することが可能となる。その際、基体樹脂100重量部に対し、固形潤滑剤および粒子状防錆顔料は、それぞれ1~100重量部、好ましくは3~60重量部の範囲で添加される。また、着色皮膜の色調および光沢を好みに応じて調整するため、他の顔料（無機

顔料、有機顔料)を添加してもよい。例えば、無機顔料(紺青、黄鉛、白色酸化チタン等)、有機顔料(キナクリドン、キノフタロン、イソインドリノン、金属錯体顔料、アゾ顔料等)を添加することにより、隠蔽力を向上させてより深みのある色彩にしたり、色調を調整したり、或いは光沢度を調整したりすることができる。また、前述の一般構造式(1)、(2)以外の着色付与効果をもつ有機化合物を添加して色調を調整してもよい。

【0070】以上の着色皮膜は、その組成物を必要に応じて溶剤で稀釈し、ロール絞り、ロールコーター、或いはエアナイフ等の方法により所定膜厚に塗布した後、板温80~300℃(好ましくは120~250℃)で加熱硬化させることにより得られる。塗布方法および焼付方法は、一般的な方法で行われ、特に制限はないが、本発明鋼板の製造では、鉄鋼メーカーが有する高耐食性表面処理鋼板を製造するためのコーティング設備がそのまま使用できるという大きなメリットがある。

【0071】

【実施例】家電、事務機器用の鋼板として、本発明に基づく実施例(1)~(7)、およびこれら実施例にそれぞれに対応した比較例(1)~(7)を以下に示す。各鋼板のめっき成分は以下の通りであり、これをアルカリ脱脂後、水洗・乾燥し、これに塗布型クロメート処理液をロールコーターで塗布し或いは電解クロメート処理浴に浸漬して電解クロメート皮膜を形成し、乾燥後第2層として樹脂液をロールコーターで塗布した。さらに乾燥後、加熱処理し空冷した。

Ni-Zn合金電気めっき…Ni含有量:12%

Fe-Zn合金電気めっき…Fe含有量:25%

Zn-SiO₂分散電気めっき…SiO₂含有量:5%

【0072】上記塗布型クロメート処理および電解クロメート処理の各条件は以下の通りである。

・塗布型クロメート処理条件

3価Crイオン:6価Crイオン=2:3、pH=2.5(KOHでpH調整)、固形分20g/lのクロメート処理液を常温でロールコーターにて塗布後乾燥した。

・電解クロメート処理条件

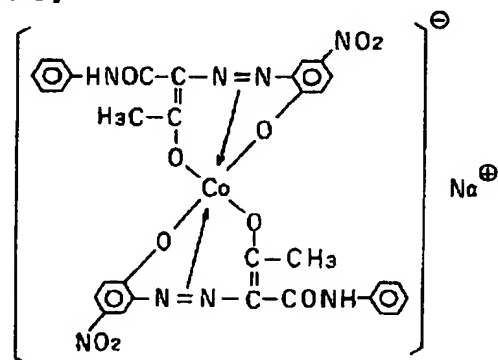
CrO₃:50g/l、H₂SO₄:0.5g/l、浴温50℃の浴により、電流密度4.9A/dm²、電解時間20秒で陰極電解処理し、水洗・乾燥した。

【0073】表1ないし表4は、各実施例および比較例において用いられた着色皮膜形成用の基体樹脂、着色付与剤、固形潤滑剤、粒子状防錆顔料を示し、また、表5~表26は、本実施例および比較例に用いためっき鋼板、クロメート皮膜、着色皮膜形成用の組成物および得られた着色鋼板についての試験結果を示している。着色皮膜形成用組成物は、表1~表4に示す成分を表5以下に示す配合量で配合したもので、必要に応じて溶剤を添加して稀釈した。

10 【0074】また、表2中の着色付与剤No.1~No.10(いずれも錯化合物)の構造式は以下の通りである。

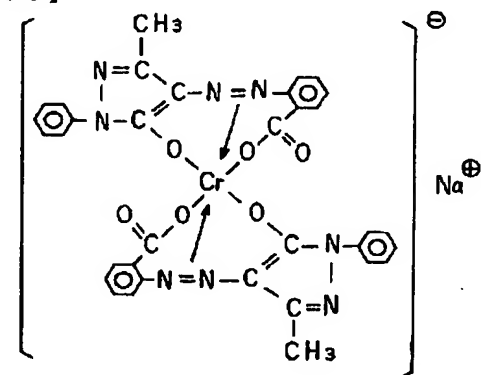
【0075】着色付与剤No.1:

【化84】



【0076】着色付与剤No.2:

【化85】

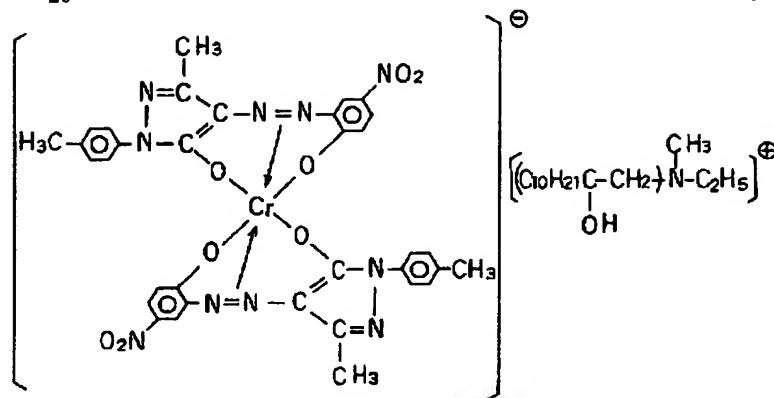


【0077】着色付与剤No.3:

40 【化86】

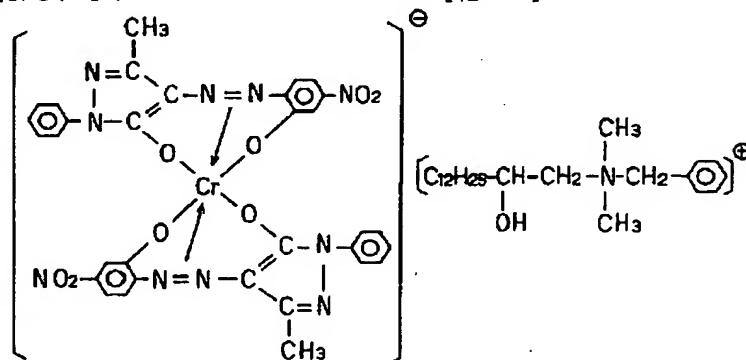
29

30



【0078】着色付与剤No. 4 :

【化87】

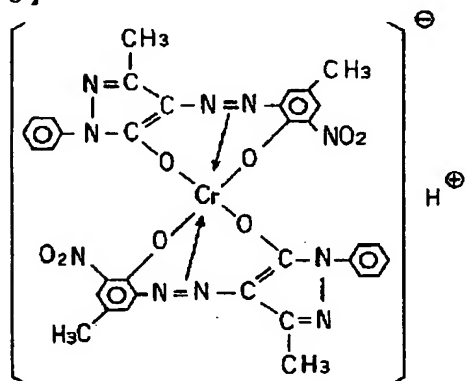


【0079】着色付与剤No. 5 :

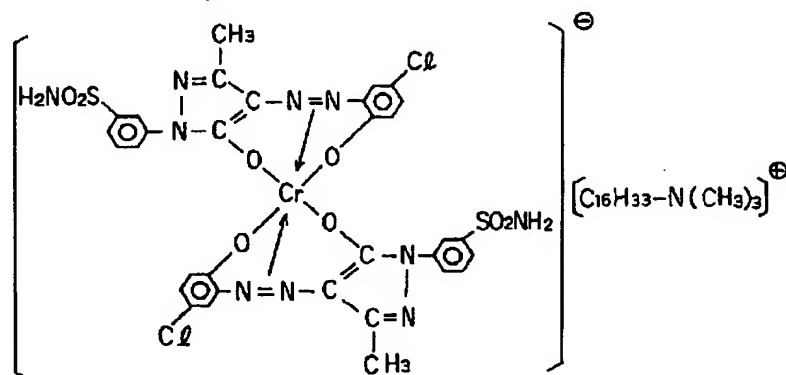
【0080】着色付与剤No. 6 :

【化88】

【化89】

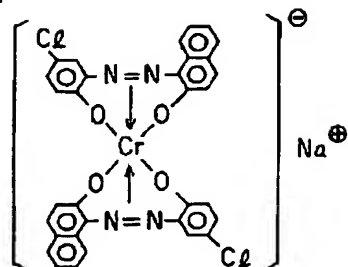


30



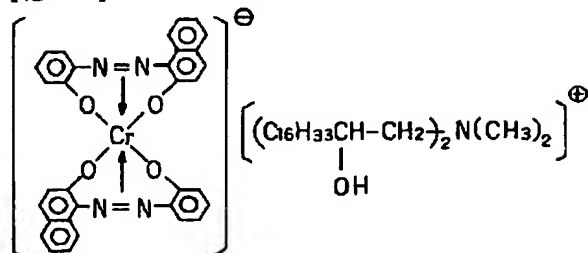
【0081】着色付与剤No. 7:

【化90】



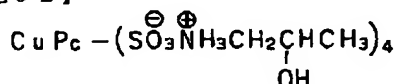
【0082】着色付与剤No. 8:

【化91】



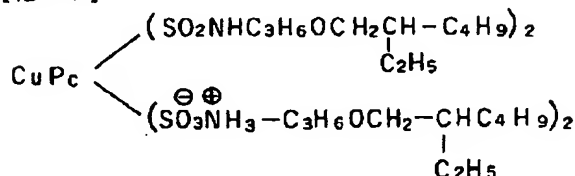
【0083】着色付与剤No. 9:

【化92】



【0084】着色付与剤No. 10:

【化93】



なお、上記着色付与剤の合成方法の代表例として、表2の着色付与剤No. 1、No. 2、No. 4、No. 7、No. 10の実験室にて行われた合成例を以下に示す。

X 【0085】〔着色付与剤No. 1の合成方法〕

(中間化合物の合成) 水150mlに15.4gの4-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら35%塩酸23.6gを注加する。10℃以下に冷却して、水20ml、亜硝酸ソーダ7.2gの水溶液を注加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解させ、ジアゾニウム液を調整する。水150mlにアセトアセトアニリド17.8gを仕込み、48%苛性ソーダ9.2gと酢酸ソーダ10gを加え、攪拌溶解する。この中に碎水を加え10℃以下に保ちながら、ジアゾニウム液を注加しカップリング反応を行う。反応終了後、濾過し、130gの中間化合物を得た。

(錯塩化反応) 水400mlに上記中間化合物を仕込み、塩化コバルト(6水塩)17.1gを仕込み、48%苛性ソーダでpH9~10に調整し、90~100℃で3時間反応後、冷却、濾過、乾燥して目的物36gを得た。

X 【0086】〔着色付与剤No. 2の合成方法〕

(中間化合物の合成) 水150mlにアントラニル酸16.6gを仕込み、攪拌しながら35%塩酸24.8gを仕込む。10℃以下に冷却しながら、水20ml、亜硝酸ソーダ7.2gの水溶液を注加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で分解してジアゾニウム液を調整する。水170mlに1-フェニル-3-メチルピラゾロン18.1gを仕込み、攪拌しながら48%苛性ソーダ9.2g、酢酸ソーダ14gを加え溶解する。その中に碎水を加え10℃以下に保ちながらジアゾニウム液を注加してカップリング反応を行なう。反応終了後、濾別し中間化合物92gを得た。

(錯塩化反応) 水150mlに中間化合物92gを仕込み、これに40%硫酸クロム29.5g、サリチル酸20g及び苛性ソーダで調整したサリチル酸クロム液をpH9~10で加え、90~100℃で約10時間反応した。冷却後、濾別、洗浄、乾燥して目的物34gを得た。

X 【0087】〔着色付与剤No. 4の合成方法〕

(中間化合物の合成) 水150mlに15.4gの5-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら35%塩酸23.6gを注加する。10℃以下に冷却しながら水20ml、亜硝酸ソーダ7.2gの水溶液を注加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解させ、ジアゾニウム液を調整する。水150mlに1-フェニル-3-メチルピラゾロン18.1gを仕込み、攪拌しながら48%苛性ソーダ9.2g、酢酸ソーダ13.6gを加え溶解する。この中に碎水を加え、10℃以下に保ちながらジアゾニウム液を注加しカップリング反応を行なう。反応終了後、濾別し中間化合物(I)90gを得た。

(錯塩化反応) 水150mlに中間化合物(I)90gを仕込み、これに着色付与剤No. 2の合成方法で示したのと同量のサリチル酸クロム液を加え、90~100℃で20時間反応を行い、冷却後、濾過、乾燥させ、39gの中間化合物(II)を得た。

(アミン化) 39gの中間化合物(II)を水300mlに分散後、N,N-ジメチル-N-ベンシル-2-ヒドロキシテトラデシルアンモニウムクロリド20.2gを加えpH6~7に調整し、60~70℃で2時間反応した。冷却後、濾過、乾燥して目的物56gを得た。

X 【0088】〔着色付与剤No. 7の合成方法〕

(中間化合物の合成) 水170mlに14.5gの4-クロロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら

3.5%塩酸24gを加える。この溶液を5℃以下に保ちながら亜硝酸ソーダ7.2gを少しずつ添加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸を尿素で分解してジアソニウム液を調整した。水160mlに14.9gのB-ナフトールを加え、攪拌しながら苛性ソーダ4gと炭酸ソーダ5.3gを加え、カップラー液を調整する。カップラー液に碎氷を投入して、5℃以下で先に調整したジアソニウム液を注加し、カップリングを行う。カップリング終了後、濾別し中間化合物を得る。

(錯塩化反応) 水150mlに上記中間化合物を分散し、これに40%硝酸クロム29.5g、サリチル酸20g及び苛性ソーダで調整したサリチル酸クロム液を加え、90~100℃で8時間反応して、冷却後、濾別、乾燥して目的物32gを得た。

入 【0089】〔着色付与剤No. 10の合成方法〕クロルスルホン酸182gに20~25℃で銅フタロシアニン24gを加え110~140℃で4時間反応し、80℃まで冷却後、塩化チオニル48.5gを徐々に注加し、70~80℃で2時間反応する。冷却後、食塩を含む水水中に注加し、析出した結晶を濾別する。ウェットケーキを水水中に分散させ、炭酸ソーダでpH4~5に調整し、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン16.4gを入れ、炭酸ソーダでpH9に調整後、暫く攪拌しスルホンアミド化を終了する。次いで苛性ソーダでpHを12に上げ、70~80℃で2時間攪拌する。加水分解後、塩酸で鉍酢酸性にしたら、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン16.4gを加え、60℃で2時間反応する。冷却後濾過し、乾燥して目的物60gを得た。

【0090】また、上記により作成した着色鋼板の試験は以下のようにして行った。

(1) 外観評価

得られた着色皮膜の外観、特に色調のムラについて、目視による評価を行なった。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 均一で美しい外観

○ : ほぼ均一で美麗である

△~× : 表面が粗く光沢がない。又は色調にムラが生じて美麗でない。

【0091】(2) 光沢度

スガ試験機株式会社製の光沢度計を用いて、入射角、反射角60°の光沢度を測定した。光沢度の数値が大きいほど高光沢である。

【0092】(3) 溶接性試験

以下の条件でスポット溶接を行い、連続打点数で評価を行った。

電極 : Cr-Cu、D型

電極径 : 6mmφ

溶接電流 : 10kA

通電加圧力 : 200kg

通電時間 : 12サイクル/60Hz

またその評価基準は、以下の通りである。

◎ : 1000打点以上

○ : 700打点以上

× : 700打点未満

【0093】(4) 平板部および加工部の耐食性試験
平板部およびエリクセンで7mm押し出した部分の塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)を480時間行った。耐食性の評価は、平板部については、白錆の発生した量が面積率で5%に達するまでの時間で評価し、加工部については、白錆が加工部から下方へ流れ始めるまでの時間で評価した。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 白錆発生なし

+○ : 240時間超、480時間以内

○ : 120時間超、240時間以内

-○ : 72時間超、120時間以内

△ : 24時間超、72時間以内

× : 24時間以内

【0094】(5) 着色皮膜の密着性

20 着色皮膜面に1mm間隔で100個のゴバン目を刻み、接着テープをこのゴバン目に貼着・剥離することにより行った。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 剥離面積 0%

○ : 剥離面積 10%未満

△ : 剥離面積 10%以上、20%未満

× : 剥離面積 20%以上

【0095】(6) プレス成形性試験

30 ブランク径φ120mm、ダイス径φ50mmで10mm押し出しによるハット絞り加工を行い、鋼板の側面加工部を接着テープで剥離し、皮膜のテープへの剥離の程度および着色皮膜の外観の変化について評価を行なった。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 粉状剥離が全くない。

+○ : 局部的に若干の粉状剥離が生じるが、着色皮膜の外観はほとんど変わらない。

○ : 粉状剥離によりテープが極く薄く着色するが、着色皮膜の外観はほとんど変わらない。

-○ : 粉状剥離によりテープが薄く着色し、着色皮膜の外観がわずかに白色化する。

40 △ : 粉状剥離によりテープが着色し、着色皮膜の白色化が目立つ。

× : 粉状剥離によりテープが著しく着色し、着色皮膜が完全に剥離する。

【0096】(7) 耐光堅牢度

着色皮膜をJIS-L-0842 第2露光法によりフェードメーター照射し、ブルースケールで等級判定を行った。その評価基準は以下の通りである。

◎ : ブルースケール 7~8級

○ : ブルースケール 5~6級

50 △ : ブルースケール 3~4級

×:ブルースケール 1~2級

【0097】実施例(1)および比較例(1)

異なる着色付与剤を配合した着色皮膜を有する本発明材について、外観、光沢度、溶接性、加工性、密着性、耐食性および耐光堅牢性を調べた。また、比較材についても同様の測定・試験を行った。その結果を表5および表6に示す。この実施例では、着色皮膜の組成は基体樹脂100重量部に対して着色付与剤を70重量部で一定とし、また、皮膜厚も1.5μmで一定とした。表6によれば、着色付与剤として特定の錯化合物を用いた本発明材は、溶接可能な皮膜厚さの範囲で目標とする外観と光沢度が得られている。これに対し、着色顔料を用いている比較材は、溶接可能な皮膜厚さの範囲では外観、光沢度ともに悪く、しかも、プレス成形性、耐食性、密着性がいずれも劣っている。

【0098】実施例(2)および比較例(2)

着色付与剤として特定の錯化合物を用い、着色皮膜の膜厚が各特性に及ぼす影響を調べた。その結果を表7~表10に示す。図3は、実施例(2)および比較例(2)の溶接性の測定結果をまとめたもので、溶接性は皮膜厚が2.5μmを超えると低下し始め、特に3.0μmを超える皮膜厚では適切な溶接が不可能になることが判る。

【0099】実施例(3)および比較例(3)

着色付与剤として特定の錯化合物を用い、着色皮膜中の配合量が各特性に及ぼす影響を調べた。その結果を表11~表14に示す。

【0100】実施例(4)および比較例(4)

着色付与剤として特定の錯化合物を用い、めっきの種類、クロメート皮膜の有無、クロメート処理方式、クロム付着量、基体樹脂の種類および焼付温度が各特性に及ぼす影響を調べた。その結果を表15~表18に示す。

【0101】実施例(5)および比較例(5)

着色付与剤として特定の錯化合物を用い、且つ添加剤として固形潤滑剤、粒子状防錆顔料を含む着色鋼板について、各特性を調べた。同時に、固形潤滑剤および粒子状防錆顔料の配合量が各特性に及ぼす影響も調べた。その結果を表19~表22に示す。

【0102】実施例(6)および比較例(6)

着色付与剤として特定の錯化合物を配合した着色皮膜を有する本発明材と、クリア皮膜を有する比較材について、耐食性等を調べた。その結果を表23および表24に示す。なお比較のため同表には比較例(4)のNo. 3(クロメートなしの着色皮膜材)も併せて記載した。同表からも明らかのように、本発明材(Znめっきベース+クロメート50mg/m²+着色皮膜1.5μm)は、クリア皮膜を有する比較材(Znめっきベース+クロメート50mg/m²+クリア皮膜)に比べ優れた耐食性を示している。このように、本発明材が比較材に比べて優れた耐食性が得られるのは、クロメート皮膜と樹脂皮膜のバリアー効果に加え、樹脂に配合された錯

化合物が分子レベルで着色皮膜内に均一且つ緻密に分布し、樹脂皮膜のバリアー効果を向上させることが、まずあげられる。さらに、本発明材では、単に着色皮膜だけによる耐食性だけでなく、着色皮膜と下地クロメートとの相互作用によって優れた耐食性が得られるものと推定され、このことは、比較例(4)No. 3のクロメートなしの着色皮膜材の耐食性と較べても明らかである。すなわち、Znめっき鋼板に下地クロメート皮膜を形成することなく着色皮膜だけを形成させた上記比較材は、その耐食性が本発明材に比べ大幅に劣っている。このような本発明材の比較材と較べた耐食性は、単にクロメート皮膜によるバリアー効果が付加されただけのものではなく、下地クロメート皮膜と錯化合物が配合された着色皮膜との相乗的な作用によるものであることは明らかである。

【0103】実施例(7)および比較例(7)

予め表面に脱脂処理したZn-12%Ni合金めっき鋼板の表面に、連続ロールコーター設備によりクロム付着量50mg/m²の塗布型のクロメート皮膜を形成させ、さらにエポキシ樹脂(表1No. 1)100重量部に対して錯化合物(表2No. 1)70重量部を配合した組成物を連続ロールコーター設備により塗布し、210℃で熱硬化させて1.5μmの厚さの着色皮膜を有する本発明材を作成した。また、比較材として表面を脱脂処理したZn-12%Ni合金めっき鋼板を5重量%、25℃の硝酸水溶液中で5秒間浸漬反応させ、その後、水洗・乾燥することにより、黒色皮膜を形成させた。

【0104】比較例の方法では、処理液1l当たり約0.03m²のZn-Niめっき鋼板を黒色化した時点で、次第に鋼板の黒色度が低下し、約0.04m²処理した時点で黒色度L値が20を上回り、連続黒色化処理が不可能となった。一方、本発明材の場合には、作成した着色皮膜組成物が供給できる限り連続処理が可能であった。

【0105】それぞれの供試材を作成後、本発明材の皮膜形成に用いた着色皮膜組成物液の残渣の一部をロールコーターのトレーから採取し、また、比較材黒色化処理に用いた硝酸水溶液の一部を採取し、それぞれの液の亜鉛量を原子吸光法(日立製作所製Z-8100)により測定し、めっき皮膜からの亜鉛の溶出量を調べた。その結果、本発明材の皮膜形成に用いた液では亜鉛の量はトレース以下であったが、比較材の処理に用いた液からは処理面積1m²当たり約5gのZn-12%Niめっきの溶出に相当する亜鉛が検出された。

【0106】次に、上記本発明材および比較材について、前記と同じ方法(塩水噴霧試験)によって耐食性試験を行った。この結果、本発明材は平板部で480時間後も白錆は全く発生しなかったが、比較材は1~2時間程度で全面白錆となった。比較材について、黒色化処理後、クロム付着量50mg/m²の塗布型クロメート皮

膜を形成し、さらに表1 No. 1のクリアー樹脂皮膜を1.5 μ mの厚さに形成させて、再度耐食性試験を行ったところ、塩水噴霧240時間で白錆が5%程度となり、クロメート皮膜および樹脂皮膜を形成させない比較材よりも耐食性の向上が認められた。しかし本発明による着色鋼板の場合、「めっき鋼板→クロメート皮膜形成→着色皮膜形成」という処理工程であるのに対し、上記比較材の場合、家電用に十分な耐食性の黒色鋼板を製造

表 1

No.	基 体 樹 脂	商 品 名 等
1	アミン変性エポキシ樹脂	特開昭64-8033号 第3表No.2に記載の樹脂
2	フッ素樹脂	東亜ペイント(株)製 ニューガーメット#3000
3	フェノキシ樹脂	東都化成(株)製フェノトート
4	水溶性エポキシ樹脂	大日本インキ化学工業(株)製 ウォーターゾルS-168-D

No. 1, 2 : 有機溶剤可溶性熱硬化性樹脂

No. 3 : " 熱可塑性樹脂

No. 4 : 水溶性熱硬化性樹脂

するためには、「Zn-Ni合金めっき鋼板→反応型黒色化処理→(水洗・乾燥)→クロメート皮膜形成→クリアー樹脂皮膜形成」を必要とし、両者の工程を比較すると、本発明では反応型着色化処理工程およびその直後の水洗・乾燥工程が全く不要であるため、処理工程の上でも本発明材は極めて有利であるといえることができる。

【0107】

【表1】

【0108】

表 2

【表2】

No.	色 彩	着色付与剤	種 類
1	黄色	鎳化合物	明細書記載の構造式
2	黄色	鎳化合物	明細書記載の構造式
3	橙色	鎳化合物	明細書記載の構造式
4	赤色	鎳化合物	明細書記載の構造式
6	赤色	鎳化合物	明細書記載の構造式
6	赤色	鎳化合物	明細書記載の構造式
7	紫色	鎳化合物	明細書記載の構造式
8	紫色	鎳化合物	明細書記載の構造式
9	青色	鎳化合物	明細書記載の構造式
10	青色	鎳化合物	明細書記載の構造式
11	緑色	鎳化合物	No.1とNo.9を1:1(重量比)で配合したもの
12	橙色	鎳化合物	No.1とNo.4を1:1(重量比)で配合したもの
13	黄色	有機顔料	キノフタロン
14	赤色	有機顔料	キナクリドン

【0109】

【表3】

表 3

No.	固 形 潤 滑 剤
1	ポリエチレンワックス (三洋化成(株)製 サンワックス 1 5 1 - P)
2	ポリ 4 フッ化エチレン粉末 (ヘキストジャパン(株)製 ホスタフロン T F 9 2 0 2)

【0110】

【表 4】

表 4

No.	粒 子 状 防 錆 顔 料
1	クロム酸バリウム (菊池色素工業(株)製)
2	クロム酸ストロンチウム (")
3	疎水性超微粒子シリカ (日本アエロジル(株)製 R 8 1 1)

【0111】

【表 5】

表 5

No.	原 板		クロメート皮膜		着 色 皮 膜							焼 付 温 度 (℃)	色 調		
	型 類	めっき 付着量 (g/m ²)	種 類	クロム 付着量 (mg/m ²)	基体 樹脂	添加剤 1		添加剤 2		添加剤 3					
						種 類	割合 (部)	種 類	割合 (部)						
実 施 例 1	1	電気 Znめっき	20	塗布型	50	*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	1.5	210	黄
	2	"	"	"	"	"	2	"	—	—	—	—	"	"	"
	3	"	"	"	"	"	3	"	—	—	—	—	"	"	橙
	4	"	"	"	"	"	4	"	—	—	—	—	"	"	赤
	5	"	"	"	"	"	5	"	—	—	—	—	"	"	"
	6	"	"	"	"	"	8	"	—	—	—	—	"	"	"
	7	"	"	"	"	"	7	"	—	—	—	—	"	"	紫
	8	"	"	"	"	"	8	"	—	—	—	—	"	"	"
	9	"	"	"	"	"	9	"	—	—	—	—	"	"	青
	10	"	"	"	"	"	10	"	—	—	—	—	"	"	"
	11	"	"	"	"	"	11	"	—	—	—	—	"	"	緑
	12	"	"	"	"	"	12	"	—	—	—	—	"	"	橙
比 較 例 1	1	"	"	"	"	"	13	"	—	—	—	—	"	"	黄
	2	"	"	"	"	"	14	"	—	—	—	—	"	"	赤

【0112】

【表6】

表 6

No.		外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス成形性	耐 食 性		耐光堅牢度
							平板部	加工部	
実 施 例 1	1	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	2	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	3	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	4	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	5	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	6	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	7	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	8	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	9	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	10	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	11	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	12	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
比 較 例 1	1	△	5	◎	△	×	△	×	◎
	2	△	5	◎	△	×	△	×	◎

【0113】

20

【表7】

表 7

No.	原 板		クロマト皮膜		着 色 皮 膜							焼 付 温 度 (℃)	色 調			
	種 類	めっき 付着量 (g/m ²)	種 類	クロム 付着量 (mg/m ²)	基体 樹脂	添加剤 1		添加剤 2		添加 割合 (部)	添加 割合 (部)			皮 膜 厚 (μ)		
						種 類	添加 割合 (部)	種 類	添加 割合 (部)							
1	電気 Znめっき	20	塗布型	50	1	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	—	0.3	210	黄
2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	1.0	"	"
3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	2.5	"	"
4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	3.0	"	"
5	"	"	"	"	"	"	3	"	"	"	"	"	—	0.3	"	橙
6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	1.0	"	"
7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	2.5	"	"
8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	3.0	"	"

実施例 2

実施例 2

45

(24)

特開平 7 - 2 2 7 5 7 0

46

【0114】
【表 8】

10

20

30

No.	原 板		クロマト皮膜		着 色 皮 膜							焼 付 温 度 (℃)	色 調		
	種 類	めっき 付着量 (g/m ²)	種 類	クロム 付着量 (mg/m ²)	遮体 樹脂 *1	添加剤 1		添加剤 2		添加剤 3					
						種 類	添加 割合 (部) *2	種 類	添加 割合 (部) *4	種 類	添加 割合 (部) *5			種 類	添加 割合 (部) *6
実 施 例 2	9	電気Znめっき	20	塗布型	50	1	4	70	—	—	—	—	0.3	210	赤
	10	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	1.0	"	"
	11	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	2.5	"	"
	12	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.0	"	"
	13	"	"	"	"	"	7	"	—	—	—	—	0.3	"	紫
	14	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	1.0	"	"
	15	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	2.5	"	"
	16	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.0	"	"
	1	"	"	"	"	"	1	"	—	—	—	—	0.2	"	黄
比 較 例 2		"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.5	"	"	"

表 8

実施例 2

比較例 2

【0115】

【表9】

表 9

No.	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス成形性	耐 食 性		耐光堅牢度
						平板部	加工部	
実施例 2	1	○	35	◎	◎	○	△	◎
	2	◎	45	◎	◎	◎	○	◎
	3	◎	65	◎	◎	◎	○	◎
	4	◎	75	○	◎	◎	○	◎
	5	○	35	◎	◎	○	△	◎
	6	◎	45	◎	◎	◎	○	◎
	7	◎	65	◎	◎	◎	○	◎
	8	◎	75	○	◎	◎	○	◎

【0116】

【表10】

表 10

No.	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス成形性	耐 食 性		耐光堅牢度
						平板部	加工部	
実施例 2	9	○	35	◎	◎	○	△	◎
	10	◎	45	◎	◎	◎	○-	◎
	11	◎	65	◎	◎	◎	○-	◎
	12	◎	75	○	◎	◎	○-	◎
	13	○	35	◎	◎	○	△	◎
	14	◎	45	◎	◎	◎	○-	◎
	15	◎	65	◎	◎	◎	○-	◎
	16	◎	75	◎	◎	◎	○-	◎
比較例 2	1	×	28	◎				
	2	◎	77	×				

【0117】

【表11】

20

30

40

50

表 11

No.	原 板		クロマト皮膜		結 色 皮 膜							焼 付 温 度 (℃)	色 調		
	種 類	めっき 付着量 (g/m ²)	種 類	クロム 付着量 (mg/m ²)	基体 樹脂	添加剤 1		添加剤 2	添加剤 3		皮 膜 厚 (μ)				
						種 類	添加 割合 (部)		種 類	添加 割合 (部)				種 類	添加 割合 (部)
1	電気Znめっき	20	塗布型	50	1	1	1	—	—	—	—	1.5	210	黄	
2	"	"	"	"	"	"	5	—	—	—	—	"	"	"	
3	"	"	"	"	"	"	20	—	—	—	—	"	"	"	
4	"	"	"	"	"	"	120	—	—	—	—	"	"	"	
5	"	"	"	"	"	"	200	—	—	—	—	"	"	"	
6	"	"	"	"	"	"	4	1	—	—	—	"	"	赤	
7	"	"	"	"	"	"	"	5	—	—	—	"	"	"	
8	"	"	"	"	"	"	"	120	—	—	—	"	"	"	
9	"	"	"	"	"	"	"	200	—	—	—	"	"	"	

実施例 3

実施例 3

【0118】

【表12】

No.	原 板		クロムコート皮膜		着 色 皮 膜							焼 付 温 度 (℃)	色 調		
	種 類	め っ き 付 着 量 (g/m ²)	種 類	クロム 付 着 量 (mg/m ²)	基 体 樹 脂	添 加 剤 1		添 加 剤 2		添 加 剤 3					
						種 類	添 加 割 合 (部)	種 類	添 加 割 合 (部)	種 類	添 加 割 合 (部)				
実施例 3	10	電気Znめっき	20	塗布型	50	1	6	*3	*4	*5	*6	*7	1.5	210	青
3	11	"	"	"	"	"	"	5	—	—	—	—	"	"	"
	12	"	"	"	"	"	"	20	—	—	—	—	"	"	"
	13	"	"	"	"	"	"	120	—	—	—	—	"	"	"
	14	"	"	"	"	"	"	200	—	—	—	—	"	"	"
比較例 3	1	"	"	"	"	"	1	0.1	—	—	—	—	"	"	黄
	2	"	"	"	"	"	"	250	—	—	—	—	"	"	"

表 12

【0119】

【表13】

表 13

No.	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス成形性	耐 食 性		耐光堅牢度
						平板部	加工部	
実施例 3	1	○	55	◎	◎	○	△	◎
	2	◎	55	◎	◎	◎	○-	◎
	3	◎	55	◎	◎	◎	○	◎
	4	◎	45	◎	◎	◎	○	◎
	5	○	30	◎	◎	◎	○	◎
	6	○	55	◎	◎	○	△	◎
	7	◎	55	◎	◎	◎	○-	◎
	8	◎	45	◎	◎	◎	○	◎
	9	◎	30	◎	◎	◎	○	◎

【0120】

【表14】

表 1 4

No.	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス成形性	耐 食 性		耐光堅牢度
						平板部	加工部	
実 施 例 3	10	○	55	◎	◎	○	△	◎
	11	◎	55	◎	◎	◎	○-	◎
	12	◎	55	◎	◎	◎	○	◎
	13	◎	45	◎	◎	◎	○	◎
	14	○	30	◎	◎	◎	○	◎
比 較 例 3	1	×	55	◎	◎			
	2	×	10	◎	×			

【0121】

【表15】

No.	原 板		クロムコート皮膜		着 色 皮 膜							焼 付 温 度 (°C)	色 調		
	種 類	めつき 付着量 (g/m ²)	種 類	クロム 付着量 (mg/m ²)	基体 樹脂	添加剤 1		添加剤 2		添加剤 3					
						種 類	添加 割合 (部)	種 類	添加 割合 (部)	種 類	添加 割合 (部)				
表 15	1	電気Znめつき	20	塗布型	1	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	1.5	210	黄
	2	"	"	"	10	"	"	"	-	-	-	-	"	"	"
	3	"	"	"	80	"	"	"	-	-	-	-	"	"	"
	4	"	"	"	200	"	"	"	-	-	-	-	"	"	"
	5	"	"	"	50	"	"	"	-	-	-	-	"	"	"
	6	"	"	"	"	2	"	"	-	-	-	-	"	"	"
	7	"	"	"	80	"	5	"	-	-	-	-	"	"	赤
	8	"	"	"	50	1	1	"	-	-	-	-	"	80	黄
	9	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	-	"	140	"
	10	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	-	"	250	"
	11	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	-	"	300	"
	12	Zn-Niめつき	"	"	"	"	"	"	-	-	-	-	"	210	"
	13	電気Zn-Feめつき	40	"	"	"	"	"	-	-	-	-	"	"	"
	14	溶融Znめつき	90	"	"	"	"	"	-	-	-	-	"	"	"
	15	Zn-SiO ₂ 分散めつき	30	"	"	"	"	"	-	-	-	-	"	"	"

【0122】

50 【表16】

表 16

No.		原 板	クロマト皮膜		着 色 皮 膜								色 調			
			種 類	めっき 付着量 (g/m ²)	種 類	クロム 付着量 (mg/m ²)	基体 樹脂	添加剤 1		添加剤 2		添加剤 3		皮 膜 厚 (μ)	焼 付 温 度 (℃)	
種 類	添加 割合 (部)	種 類						添加 割合 (部)	種 類	添加 割合 (部)	種 類	添加 割合 (部)	種 類			添加 割合 (部)
比	1	電気Znめっき	20	塗布型	5	1	*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	1.5	210	黄
較	2	"	"	"	500	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
例	3	"	"	—	—	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
4	4	"	"	塗布型	50	3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

55

(29)

特開平 7 - 2 2 7 5 7 0

56

【 0 1 2 3 】

【表 1 7】

10

20

30

表 17

No.	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス成形性	耐 食 性		耐光堅牢度	
						平板部	加工部		
実 施 例 4	1	◎	55	◎	◎	○	○	○-	◎
	2	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	3	◎	55	◎	◎	○	◎	○+	◎
	4	◎	55	○	◎	○-	◎	○+	◎
	5	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	6	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	7	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	8	◎	55	◎	◎	○	○	○-	◎
	9	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	10	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	11	◎	55	◎	◎	○-	○	○-	◎
	12	◎	50	◎	◎	○	◎	○+	◎
	13	◎	50	◎	◎	○	◎	○+	◎
	14	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
	15	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎

【0124】

【表18】

表 18

No.	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス成形性	耐 食 性		耐光堅牢度	備 考
						平板部	加工部		
比 較 例 4	1	◎	55	◎	○	◎	△	×	◎
	2	◎	55	△~×	△	◎	◎	◎	
	3	◎	55	◎	○	◎	×	×	◎
	4	◎	55	◎	○	△~×	◎	○	◎

キズ付き易い

【0125】

【表19】

表 20

No.	原 板		クロマト皮膜		着 色 皮 膜								焼 付 温 度 (℃)	皮 膜 厚 (μ)	色 調
	種 類	めつき 付着量 (g/m ²)	種 類	クロム 付着量 (mg/m ²)	芯体 樹脂 *1	添加剤 1		添加剤 2		添加剤 3					
						種 類	添加 割合 (部)	種 類	添加 割合 (部)	種 類	添加 割合 (部)				
14	電気 Znめつき	20	塗布型	50	1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	1.5	黄		
15	"	"	"	"	"	"	"	2	"	"	"	"	"		
16	"	"	"	"	"	"	"	1	"	2	"	"	"		
5															
1	"	"	"	"	"	"	"	"	150	—	—	"	"		
2	"	"	"	"	"	"	"	—	—	1	150	"	"		
5															

61

(32)

特開平 7 - 2 2 7 5 7 0

62

【0127】
【表21】

10

20

30

表 2 1

No.	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス成形性	耐 食 性		耐光堅牢度
						平板部	加工部	
実 施 例 5	1	◎	55	◎	◎	○+	◎	◎
	2	◎	53	◎	◎	◎	○	◎
	3	◎	45	◎	◎	◎	○	◎
	4	◎	35	◎	◎	◎	○	◎
	5	◎	30	◎	○	○+	○	◎
	6	◎	45	◎	◎	◎	○+	◎
	7	◎	55	◎	◎	◎	○+	◎
	8	◎	53	◎	◎	◎	◎	◎
	9	◎	45	◎	◎	◎	◎	◎
	10	◎	35	◎	◎	◎	◎	◎
	11	◎	30	◎	○-	◎	◎	◎
	12	◎	45	◎	◎	◎	◎	◎
	13	◎	45	◎	◎	◎	◎	◎

【0128】

【表22】

表 2 2

No.	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス成形性	耐 食 性		耐光堅牢度
						平板部	加工部	
実 施 例 5	14	◎	45	◎	◎	◎	◎	◎
	15	◎	45	◎	◎	◎	◎	◎
	16	◎	45	◎	◎	◎	◎	◎
比 較 例 5	1	△~×	10	◎	△	○-	○	△
	2	△~×	10	◎	△	△	◎	○-

【0129】

30 【表23】

表 2 3

No.	原 板		クロメート皮膜		着 色 皮 膜					
	種 類	めっき 付着量 (g/m ²)	種 類	クロム 付着量 (mg/m ²)	基体 樹脂 *1	添 加 剤		皮 膜 厚 (μ)	焼 付 温 度 (℃)	色 調
						種 類	添加 割合 (部)			
実施例 6	電気Znめっき	20	塗布型	50	1	1	70	1.5	210	黄
比較例 6	"	"	"	"	"	—	—	"	"	"
比較例 4 及 3	"	"	—	—	"	1	70	"	"	"

【0130】

【表24】

表 2 4

No.	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス成形性	耐 食 性		耐光堅牢度
						平板部	加工部	
実施例 6	◎	55	◎	◎	○	◎	○	◎
比較例 6	◎	70	◎	◎	○	◎	△	-
比較例 4 及 3	◎	55	◎	○	◎	x	x	◎

【0131】 (*1) 表1参照

50 (*2) 表2参照

(*3) 基体樹脂 100 重量部に対する着色付与剤の重量部を表わす。

(*4) 表 3 参照

(*5) 基体樹脂 100 重量部に対する固形潤滑剤の重量部を表わす。

(*6) 表 4 参照

(*7) 基体樹脂 100 重量部に対する粒子状防錆顔料の重量部を表わす。

【0132】

【発明の効果】以上述べた本発明によれば、着色皮膜が従来の塗装鋼板よりも薄膜 ($\sim 3 \mu\text{m}$) であるため溶接が可能であり、しかも均一な色調で光沢のある外観の優れた着色鋼板が得られる。また、この着色鋼板は、外観、溶接性だけでなく着色皮膜の密着性、加工性、耐食

性、耐光堅牢性にも優れている。さらに、既存ロールコーター設備等による塗布および焼付で製造することができるため、反応エッチングタイプの着色鋼板と比較して、様々な色彩の鋼板が得られ、また、めっきの溶出による劣化の問題がないため、生産性を大きく向上させることができ、諸性能、生産性の両面で極めて優れた着色鋼板を提供できるものである。

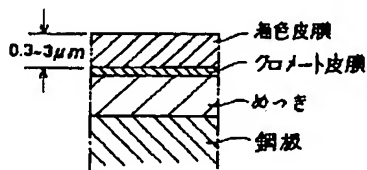
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明鋼板における皮膜構造を示す模式図である。

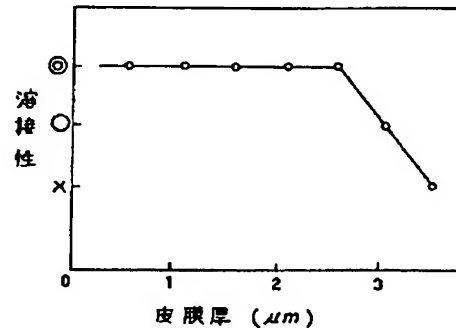
【図 2】本発明における着色付与剤としての錯化合物の配合量と着色皮膜の厚さの範囲を示したものである。

【図 3】実施例における供試材の着色皮膜厚さと溶接性との関係を示したものである。

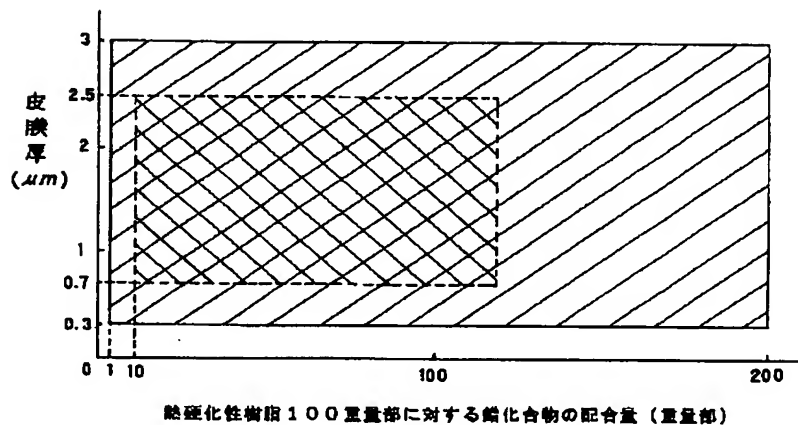
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 豊文

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 服部 良和

東京都港区虎ノ門一丁目 4 番 2 号 保土谷
化学工業株式会社内